

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-107129

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 L 35/32

識別記号 片内整理番号

F I
H 0 1 L 35/32

技術表示箇所
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-261651

(22) 出願日 平成7年(1995)10月9日

(71) 出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72) 発明者 山中 良亮
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(72) 発明者 見立 武仁
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(72) 発明者 里村 雅史
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(74) 代理人 弁理士 藤本 博光

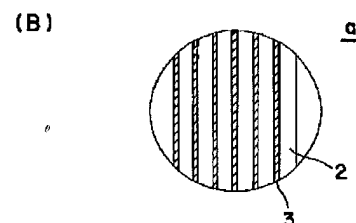
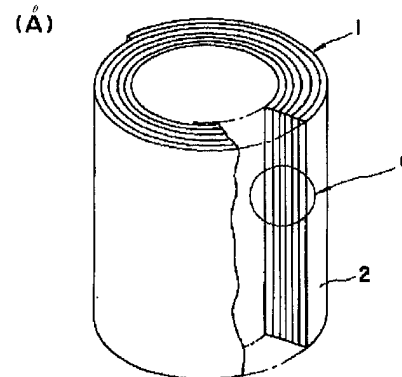
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 容易に半導体を任意の形状に積層でき、コンパクトで性能の向上が図れる半導体素子及びその製造方法を提案するものである。

【解決手段】 ポリイミドやテフロン等のフレキシブルなフィルム状絶縁基板2と、その片面の全面に形成した熱電変換用の半導体3とからなり、フィルム状絶縁基板2を円柱状に巻き取ることで、前記半導体3を積層した構造である。半導体3は、超薄膜による超格子構造のP型熱変換半導体あるいはN型熱変換半導体である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フレキシブルなフィルム状絶縁基板と、該フィルム状絶縁基板の片面上に形成された半導体とからなり、前記フィルム状絶縁基板を巻いて半導体を積層する構造とすることを特徴とする半導体素子。

【請求項2】 前記半導体は、熱電変換用の半導体材料からなる超薄膜による超格子構造とすることを特徴とする請求項1記載の半導体素子。

【請求項3】 フレキシブルなフィルム状絶縁基板の片面上に半導体を形成し、その後前記フィルム状絶縁基板をロールで巻き取り半導体を積層して半導体素子を製造し、その際所望の形状の半導体素子と同形状のロールを用いることを特徴とする半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フレキシブルなフィルム状絶縁基板上に形成する半導体素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】多層構造による積層作成が必要であるパワーデバイスにおいて、最も代表的なものに熱電変換素子が挙げられる。この熱電変換素子は可動部のない熱と電気の相互変換素子であり、異種金属を2カ所で接合して電気回路を形成し、直流を流すと一方の接合部で発熱、他方で吸熱現象が生じる熱電冷却と、一方の接合部を加熱、他方を冷却すると開放端子間に温度に対応した開放電圧が生じて熱電発電が可逆的に生じるものである。

【0003】図8は、一般的にバルク状熱電変換素子を使用した熱電変換モジュールを示したものである。図8において、71、72は金属板、73はN型半導体、74はP型半導体、75、76は端子、77は基板を示している。この熱電変換モジュールはP型半導体とN型半導体を交互に電氣的に直列に接続し、熱的には並列に配置した熱電装置を示したものである。この熱電装置の電極端子75、76に電圧をかけると金属板71、72の一方は加熱され、他方は冷却される。このような半導体装置の製造方法としては、次に示す工程がとられる。

【0004】P型およびN型半導体は、それぞれ組成調整、混合、焼成、熱処理の工程を経てバルク形状の熱電変換素子が形成され、これを所定の大きさに切断してそれぞれP型半導体チップ、N型半導体チップを製造する。この熱電変換素子の形状は角柱状が一般的である。この熱電変換素子は、電極を介してP型半導体チップ、N型半導体チップを半田により交互に直列接続して1つのユニットとなっている。また電極の接続方法により直列ユニットを複数並列接合して1つのモジュールを形成することもある。これを熱電冷却素子として使用する場合、P側端子にマイナス、N側端子にプラスの電圧をか

ければ、図8のユニットの上面の電極側が吸熱面、ユニット下面の電極が発熱面となる。なお図示はしていないが通常上下の電極面を覆う形で電極絶縁基板を介して熱交換器を設置し、素子の高温と低温の温度差を小さくすることで素子の性能を向上させている。

【0005】また、特開昭62-177985号公報には薄膜熱電変換素子を使用して積層構造を有した熱電変換モジュールが記載されている。その要部構成を図9に示し、(A)は要素基板断面図、(B)は積層断面図、(C)は完成した熱電変換素子の断面図を示している。図9において、81はガラス基板、82はNiメタライズ膜、83はP型熱電膜、84はN型熱電膜、85は要素基板、86は接着剤、87は導電性ペースト、88はCu板、89は接着剤、90は電極を示している。この動作については、上記のバルク状熱電変換モジュールの場合と同様であるが、この場合、薄膜(2μm)を積層しているため50枚積層を行っても、モジュール厚さは30mm程度であると記載されている。

【0006】また、特開平2-198181号公報には、Roll To Roll法による製造方法が記載されている。この製造方法は、ドーパ元素の蒸着・非蒸着をシャッタにより制御しながら、絶縁フィルム上にP型半導体とN型半導体を交互に同一平面に作成して、図8に示されるような構造を形成する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のような熱電変換素子をはじめとするパワーデバイスでは、性能向上を図るべく多層構造を必要とすることがある。しかし、バルク状や薄膜状の半導体素子にあっては、積層することにより面積および体積は大きくなり、適用範囲が狭くなると同時に機械的強度が弱くなる欠点があった。特に、Roll To Roll法により製造されたフィルム基板を有する半導体素子では、機械的強度が劣ることによって、リジッドな基板に形成された半導体素子よりダメージを受けやすくなる。

【0008】また、このような積層構造の半導体素子の形状は、角柱状が一般的で、任意にその形状を変えることは困難であった。従って、例えば上述の熱電変換モジュールの形状にあわせて、半導体素子の形状を設定することができず、熱電変換モジュールの形状の自由度は極めて低かった。

【0009】また、上記のようなバルク状および薄膜の熱電変換素子では、積層構造としても性能を向上させることが困難であり、熱電変換の効率を向上させることができなかった。その理由について以下に説明する。熱電変換素子の性能については、性能指数Zにより表現されZが大きいほど熱電変換装置の性能は向上する。図10に、種々の代表的な熱電材料の温度とZの関係を示す。同図において、(A)はP型熱電変換半導体の材料、(B)はN型熱電変換半導体の材料についての特性図で

ある。(上村欽一、西田勲夫:“熱電半導体とその効用”、1988、p36)。図10により材料により最適な温度使用範囲があり、一般的な空調機や冷蔵庫の温度レベル(約300K)で熱電冷却素子を使用するならば、Bi、Te、Sb、Se等のカルゴゲナイト系の材料の化合物材料が最適である。これらの材料の場合でも性能指数は 2.5×10^{-3} (1/K)程度であり、これに使用温度を乗じた無次元性能指数ZTは、主に高温での熱電発電に用いられる材料も含めてZT \approx 1程度が現状である。従って、バルク状および薄膜状の熱電変換素子を積層しても無次元性能指数ZTには変化がなく、熱電変換素子の効率には有効な効果を得られるものではない。

【0010】本発明の目的は、上述の問題点を鑑み、容易に半導体を任意の形状に積層でき、コンパクトで性能の向上が図れる半導体素子及びその製造方法を提案するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、フレキシブルなフィルム状絶縁基板と、該フィルム状絶縁基板の片面上に形成された半導体とからなり、前記フィルム状絶縁基板を巻いて半導体を積層する構造とすることを特徴とする半導体素子である。この半導体素子にあっては、前記半導体が、熱電変換用の半導体材料からなる超薄膜による超格子構造とする。

【0012】また他の本発明は、フレキシブルなフィルム状絶縁基板の片面上に半導体を形成し、その後前記フィルム状絶縁基板をロールで巻き取り半導体を積層して半導体素子を製造し、その際所望の形状の半導体素子と同形状のロールを用いることを特徴とする半導体素子の製造方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】最近、Bi₂Te₃の結晶材料について、超格子による二次元量子井戸構造により無次元性能指数ZTがバルク材料の約7倍に達するという理論的考察(L.D.Hicks, “Effect of quantum-well structure on the thermoelectric figure of merit”, 1994)がなされている。これは、超格子界面でのフォノン錯乱によるフォノン伝導率の低減効果と、電子の量子井戸への縦じ込め効果により電子とフォノンの相互作用が減少する電気伝導率の向上とが主な要因である。本文献による単位格子層の膜厚と無次元性能指数ZTの計算結果を図1に示す。電流方向のBi₂Te₃の結晶包囲によって結果が異なるが、例えばa₀-b₀面では膜厚が40オングストローム以下で効果が現れ、a₀-c₀面で10オングストローム程度までの薄膜化でバルクの約7倍のZTが得られる結果が示されている。超格子構造は例えば量子井戸レーザで構成され実用化されているが、それはレーザ発光素子の一部微小部分に形成されているものでMBE (Molecular Beam Epitaxy) による超精密成膜により実

現され商品として生産されている。

【0014】そこで、本発明者らは、この超格子による性能指数向上の原理から超薄膜によって同様の効果が得られると考え、フレキシブルなフィルム状絶縁基板上に超薄膜を有する半導体材料を形成し、それらを巻き取って積層した半導体ロールチップを考え出した。以下、本発明の実施の形態を、図を参照しながら説明をする。

【0015】(第1の実施形態)図2は、本発明に係る半導体素子である半導体ロールチップの第1の実施形態を示す構成図である。(A)は、半導体ロールチップを示す部分断面斜視図であり、(B)はその断面部分aの拡大図である。この半導体ロールチップ1は、円柱形状の熱電変換用の半導体素子であり、高分子材料であるポリイミドやテフロン等のフレキシブルなフィルム状絶縁基板2と、その片面の全面に形成した熱電変換用の半導体3とからなり、フィルム状絶縁基板2を円柱状に巻き取ることで、前記半導体3を積層した構造である。半導体3は、超薄膜のP型熱電変換半導体あるいはN型熱電変換半導体である。そして、図示してはいないが、この半導体ロールチップ1の端部をポリイミドやテフロン等の耐熱性のテープで固定して、ロールが解けないようにしている。このようなロール保持手段は、コンデンサ等の製造において、一般的であるので詳細な説明は省略する。

【0016】図3は、第1の実施形態の半導体素子の製造装置を示す構成図である。図3において、11はフレキシブルフィルム状絶縁基板、12は第1巻き取りローラ、13は第2巻き取りローラ、14は薄膜熱電変換半導体形成装置、15は分子線源炉、16は坩堝、17はターゲット加熱用ヒータ、18はターゲット、19は基板加熱用ヒータ、20は基板用温度センサ、21はマスク、22はシャッタ、23は膜厚計、24は真空容器、25は真空引き装置を示している。

【0017】以下に各部品の形状および寸法等について示す。フレキシブルなフィルム状絶縁基板1は、フレキシブルな性質を有して熱伝導率の低い絶縁性物質であれば問題はなく、例えば、上述のようにポリイミドを用いる。ここで、ポリイミド基板は幅10mm程度のもの第2巻き取りローラ13に巻き取ってあるものとする。このフィルム状絶縁基板11の片端は第1巻き取りローラ12に取り付けており、成膜後図中には記載していないが、真空容器外にある第1巻き取りローラ12のモータを駆動させることにより巻き取るものである。ここで、絶縁基板11は発熱面から吸熱面への熱の流路となるため、基板厚みはなるべく薄く、かつ熱伝導率は小さいものが好ましい。

【0018】また、薄膜熱電変換半導体形成装置14に関しては、合金材料による単元蒸着機、単体材料を同時にまたは多層に蒸着できる多元蒸着機、スパッタ、CVD等の種々の方法が考えられる。ただし、現在の技術では単結晶を40オングストローム程の薄膜で形成するに

は、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 等の装置による成膜が考えられる。ここでは、MBE等の装置の詳細な説明は複雑であるため、主要部分の説明を行う。

【0019】まず、蒸着源である分子線源炉15の説明を行う。この分子線源炉15はPBN (Pyrolytic Born Nitride) 製の坩堝16、タングステン製のターゲット加熱用ヒータ17が主要な要素である。図中には記載していないが、分子線源炉15は、タンタル製の熱シールにより保護されており、W-Re (5-26%) 熱電対が配置されている。この分子線源炉15にターゲット18 (カルゴゲナイト系) を挿入し蒸発させる (約500℃)。

【0020】次に、基板加熱ヒータ19はハロゲンランプヒータ等が使用され基板11を約250℃程度まで加熱する。基板用センサ20はクロメル-アルメル熱電対を用いて基板加熱ヒータ19の制御を行う。マスク21はステンレス製であり15mm (幅) × 15mm (長さ) × 0.3mm (厚み) 程度であり、その中央に10mm × 10mmの穴があいている。また、マスク21には成膜時においては、図中には記載していないモータにより基板に密着させるものとする。シャッタ22はステンレス製であり、図中に記載していないホースにより圧搾空気 (5kg/cm²) により開閉される。

【0021】膜厚計23は反射高速電子回折 (RHEED) 装置等が考えられ、この装置の情報により、その他の第1および第2巻き取りローラ12、13、マスク21、シャッタ22などの制御を行うものである。真空容器24については、ガラス製のものとする。また、真空引き装置25はターボ分子ポンプ、拡散ポンプおよび油回転ポンプにより構成されている。

【0022】次に、この製造装置の動作の説明を行う。薄膜熱電変換半導体の作成装置は真空装置内に設置されており、フィルム状絶縁基板11は第2巻き取りローラ13に巻き付けた状態でセットされており、一端は第1巻き取りローラ12に取り付けた状態である。薄膜熱電変換半導体形成装置14の分子線源炉16には、例えばBi, Sb, Te等のカルゴゲナイト系材料を主成分とするP型熱電変換半導体、またはN型熱電変換半導体の材料ターゲット18を挿入し、真空引き装置25により真空容器24内を10⁻⁸Torr以下の真空状態にして真空容器24内の基板材料等の不必要なガスを排出する。十分なガス出しを行った後、基板加熱用ヒータ19およびターゲット加熱用ヒータ17に通電し、蒸発源および基板をそれぞれ500℃、250℃程度まで加熱する。また、それぞれのセンサにより各ヒータは制御されるものである。

【0023】所定の条件に達した後、マスク21をフレキシブルなフィルム状絶縁基板11に密着させシャッタ22を開ける。蒸発した熱電変換材料はマスク21を通してフィルム状絶縁基板11に半導体を形成する。膜厚

計23により形成された薄膜膜厚を計測し、希望膜厚 (40オングストローム程度) に達するとシャッタ22を閉じマスク21を下げる。その後第1巻き取りローラ12を回転させて次の蒸着面をマスク21に合わせて、上記の動作を繰り返しフレキシブルフィルム状絶縁基板上に薄膜熱電変換半導体を形成する。この工程を連続して行うことにより、円柱形のP型およびN型薄膜熱電変換半導体ロールチップが作成できる。

【0024】図4に、第1の実施形態の半導体素子を用いた熱電変換モジュールを示す。同図において、26はP型薄膜熱電変換半導体ロールチップ、27はN型薄膜熱電変換半導体ロールチップ、28、29はセラミック基板を示している。

【0025】このモジュールの作成方法は、従来のバルク状熱電変換素子を用いたモジュールと同様にセラミック等の電極パターニングを行った基板上に配置し、半田ペースト等で薄膜熱電変換半導体ロールチップ26、27を熱処理により電極に接触させる。この工程により従来のバルク状の熱電変換素子を用いた熱電変換モジュールと同様な形状で且つ超薄膜による特性を利用した薄膜熱電変換半導体ロールチップ26、27を用いて、熱電変換モジュールを作成することができる。

【0026】また、ここではMBE等の装置の例を示したが、従来の真空蒸着機等を使用しても超薄膜の成膜は可能である。従来の真空蒸着機等では、超薄膜レベルの成膜はアイランド現象等により困難であるとされているが、以下に示す方法により、この問題は解決できる。即ち、マスク形状 (半導体材料を蒸着させる部分) を小さくし第1巻き取りローラ12を連続して動作させ、フレキシブルフィルム状絶縁基板11上に熱電変換材料を連続蒸着させることにより、均一にフレキシブルフィルム状絶縁基板11上に超薄膜を形成できる。

【0027】(第2実施形態) 図5に、本発明に係る半導体素子である半導体ロールチップの第2の実施形態を示す。同図の(A)は、半導体ロールチップの部分断面斜視図であり、(B)は断面部分bの拡大図である。この半導体ロールチップ31は、三角形状の熱電変換用の素子であり、第1の実施形態と同様に、ポリイミドやテフロン等のフレキシブルなフィルム状絶縁基板32と、その片面の全面に形成した熱電変換用の半導体32とからなり、フィルム状絶縁基板32を巻き取ることで、前記半導体32を積層した構造である。そして、図示していないが、この半導体ロールチップ31の端部をポリイミドやテフロン等の耐熱性の粘着テープで固定して、ロールが解けないようにしている。三角形状の両端面には、接続用の電極がペースト半田34で形成されている。

【0028】図6は、第2の実施形態の半導体素子の製造装置を示す構成図である。この製造装置は、第1および第2巻き取りローラ12、13の形状と電極用ペース

ト作成装置35の設置以外は、図3と同様の装置で構成したものであるため、相違部分のみ説明を行う。

【0029】第1および第2巻き取りローラ12、13の中心形状を図6のように三角形のものを使用することにより、完成後の薄膜熱電変換半導体ロールチップの形状を三角柱にするものである。また、電極用ペースト作成装置35はペースト半田を塗布するものであり、半田塗布用ローラ等でフレキシブルフィルム状絶縁基板11の両端(約1~2mm程度)に半田を塗布する。その後、第1実施形態に記載した工程を行うことにより、三角柱状のP型およびN型薄膜熱電変換半導体ロールチップを作成することができる。

【0030】ここで、上記の動作であれば電極用ペースト作成時において真空装置24内に半田等からの発生ガスにより、薄膜熱電変換半導体ロールチップの製造に影響を及ぼす場合も考えられる。このような場合、電極用ペーストもしくは薄膜熱電変換半導体のいずれか一方をフレキシブルフィルム状絶縁基板11に形成しながら、第1および第2巻き取りローラ12、13のいずれかにより巻き取る。所定の長さに成膜した後、第1および第2巻き取りローラ12、13の上記のものとは別の巻き取りローラを逆方向に回転させ、電極用ペーストもしくは薄膜熱電変換半導体の残りの一方を成膜させることにより、薄膜電極付きの薄膜熱電変換半導体ロールチップを作成することができる。この後の薄膜熱電変換モジュールの作成については上記の通りである。また、電極作成は上述の手段に限定されるものではなく、通常の蒸着機等により行っても構わない。

【0031】この工程を連続して行うことにより、三角柱のP型およびN型薄膜熱電変換半導体ロールチップが作成できる。図7に本発明の構造を示した熱電変換モジュールの実施例を示す。図7において、36はP型薄膜熱電変換半導体ロールチップ、37はN型薄膜熱電変換半導体ロールチップ、38、39はセラミック基板を示している。

【0032】図7より分かるように、三角柱型のP型およびN型薄膜熱電変換半導体ロールチップ36、37の対により作成した薄膜熱電変換モジュールは、三角形状を形成でき、従来の四角柱型の熱電変換半導体ロールチップを使用するより効率的に配置でき、同じ三角形形状のモジュールにおいて、他の形状の熱電変換半導体ロールチップを高密度に多数配置でき、能力的に向上させることができる。

【0033】このように、所望の形状の半導体ロールチップと同形状のロールを用いることにより、この半導体ロールチップが容易に製造可能で、薄膜熱電変換モジュールの形状に併せて、高密度に多数配置でき、能力的に向上させることができる最も最適な形状を選択できる。特に、三角柱型、四角柱型、六角柱型等の半導体ロールチップは配置するときのかみ合いがよく、高密度で効率

的に配置でき、コンパクトな薄膜熱電変換モジュールを形成できる。

【0034】上述の実施形態においては、熱電変換用の半導体素子について詳述したが、本発明は熱電変換の半導体素子に限られるものではなく、パワーデバイスに用いる積層構造の半導体素子にも適用できる。薄膜の積層構造によって性能向上を図ることができる半導体素子の場合、フィルム状基板をロールすることで積層する構造は、簡単に製造でき、機械的強度も劣化しないという効果が得られるので、非常に有用である。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、フレキシブルフィルム状絶縁基板の片面に半導体を形成し、フィルム状絶縁基板を巻いて半導体を積層することにより、積層構造が容易に形成でき、機械的強度も積層構造でないものに比較しても劣ることはない。しかもフィルム状基板を用いているので、半導体素子の形状を容易に設定でき、半導体素子を多数配置するモジュールを組み立てるときには、そのモジュール形状に応じて最適な形状の半導体素子を用いることができる。また、半導体が超薄膜による超格子構造で熱電変換機能を有するものであれば、積層構造にすることにより、超格子による性能指数向上の原理に基づき、顕著な熱変換性能の向上が図れる。

【0036】他の発明によれば、フレキシブルなフィルム状絶縁基板を走行させて、該フィルム状絶縁基板の片面上に半導体を形成し、その後前記フィルム状絶縁基板をロールで巻き取り半導体を積層して半導体素子を製造し、その際所望の形状の半導体素子と同形状のロールを用いるから、所望の形状の半導体素子を極めて容易に且つ効率的に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】単位格子層の膜厚と無次元性能指数の計算結果との関係図である。

【図2】(A)は、本発明に係る半導体素子である半導体ロールチップの第1の実施形態を示す構成図であり、(B)は、(A)の矢印aの拡大図である。

【図3】第1の実施形態の半導体ロールチップの製造装置を示す構成図である。

【図4】第1の実施形態の半導体ロールチップを用いた薄膜熱電変換モジュールを示す構成図である。

【図5】(A)は、本発明に係る半導体素子である半導体ロールチップの第2の実施形態を示す構成図であり、(B)は、(A)の矢印bの拡大図である。

【図6】第2の実施形態の半導体ロールチップの製造装置を示す構成図である。

【図7】第2の実施形態の半導体ロールチップを用いた薄膜熱電変換モジュールを示す構成図である。

【図8】従来のバルク材を用いた熱電変換モジュールの構成図である。

【図9】(A)~(C)は、それぞれ従来の薄膜熱電変

(6)

特開平9-107129

9

10

換モジュールの構成図である。

【図10】(A)及び(B)は、種々の代表的な熱電変換材料の温度と性能指数との関係図である。

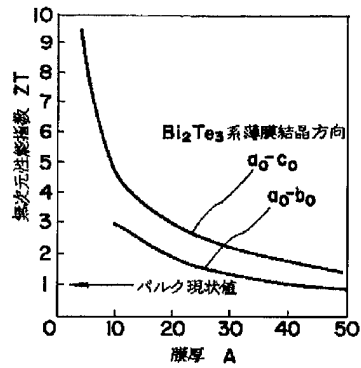
【符号の説明】

1 半導体ロールチップ

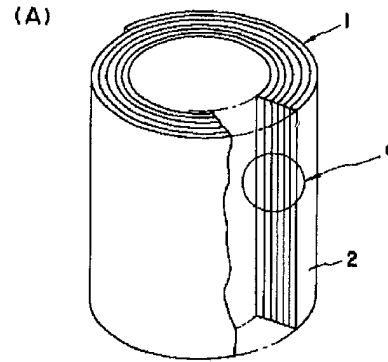
2 フィルム状絶縁基板

3 半導体

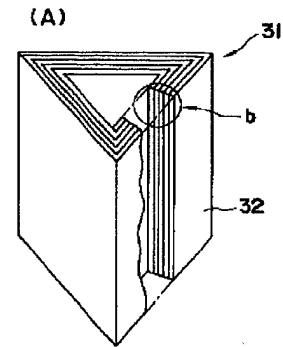
【図1】



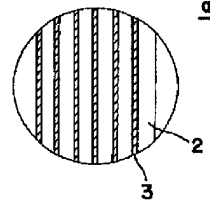
【図2】



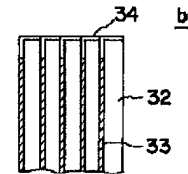
【図5】



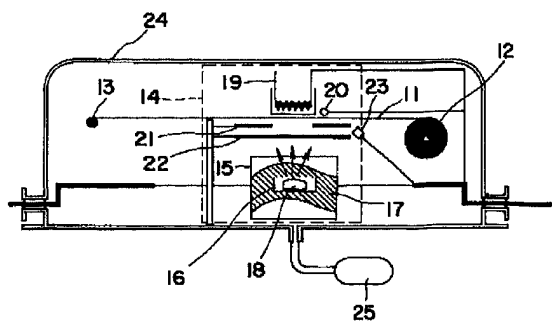
(B)



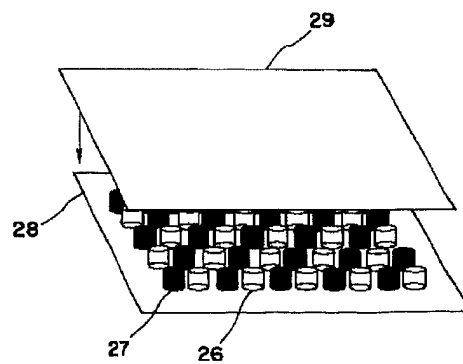
(B)



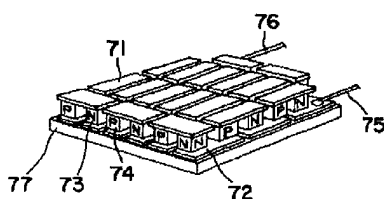
【図3】



【図4】



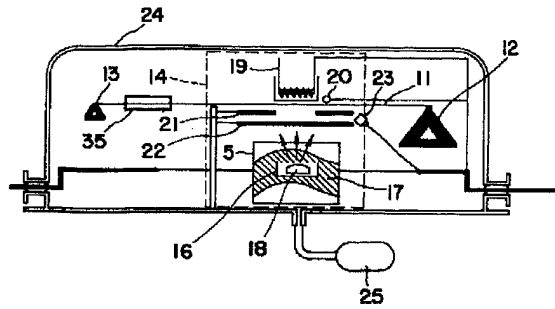
【図8】



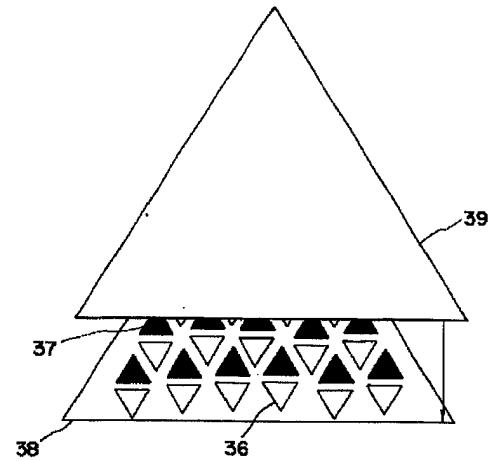
(7)

特開平9-107129

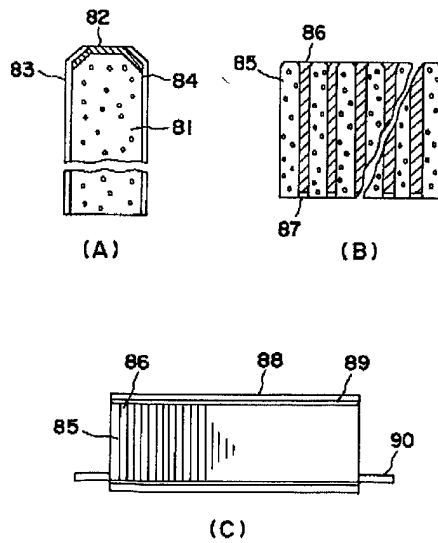
【図6】



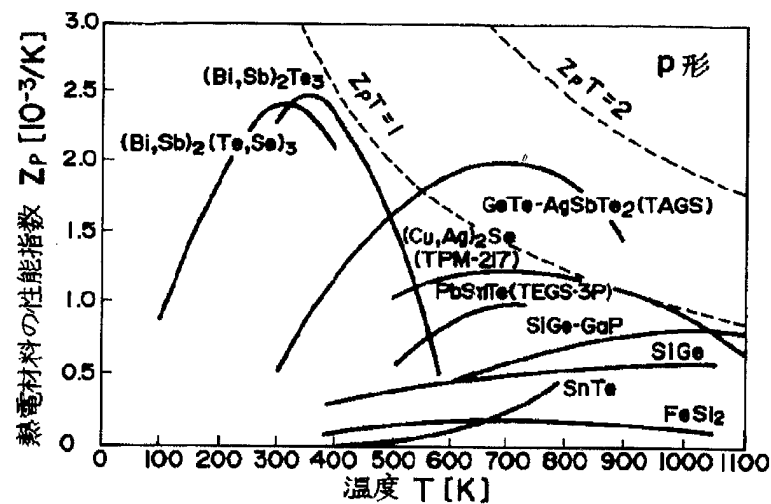
【図7】



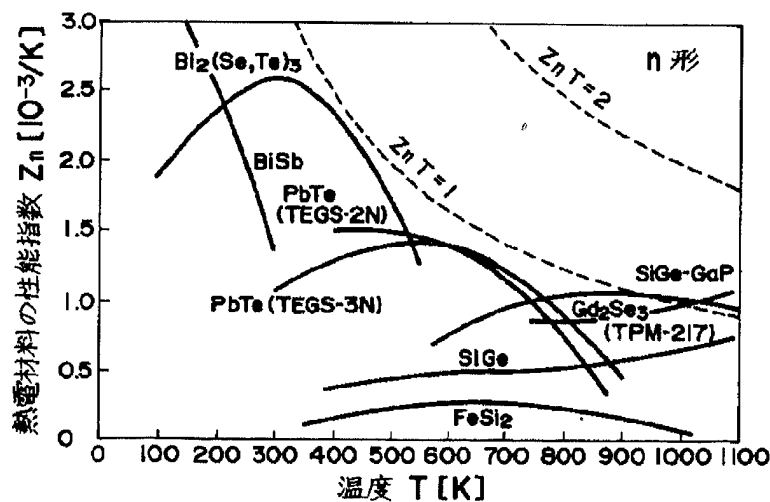
【図9】



【図10】



(A)



(B)

フロントページの続き

(72)発明者 湊 和明
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 原田 茂夫
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 山本 義宏
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 富田 孝司
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内